УДК 535.37:548.736+550.8

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ КРИСТАЛЛОВ ТОПАЗА

М.В. Коровкин, О.А. Иванова, Е.Ф. Полисадова, В.И. Корепанов

Представлены результаты экспериментальных исследований термолюминесценции, рентгенолюминесценции, импульсной катодолюминесценции двухцветного кристалла топаза ювелирного качества из камерных пегматитов Волыни (Украина). Показано, что люминесцентные свойства топазов отражают генетические особенности условий минералообразования и могут использоваться в качестве типоморфных свойств. Обнаружено, что импульсная катодолюминесценция в области 280...290 нм является результатом излучательного распада синглетных и триплетных экситонов в кристаллической матрице топаза.

Введение

Минерал является источником генетической информации, которая закрепляется в нем в виде компонентов структуры - дефектов кристаллической решетки, отражающих геохимические и термодинамические условия минералообразующей среды. Структурно-чувствительные люминесцентные свойства многих минералов широко используются в качестве типоморфных признаков при решении геологических и минералогических задач [1-4].

Топаз - минерал, генетически связанный с гранитоидными породами и сопровождающими их постмагматическими образованиями, является характерным акцессорным минералом определенных типов гранитов, обычен для некоторых типов редкометальных и редкоземельных пегматитов; распространен в пегматитах камерного типа, а также широко развит в грейзенах, связанных с оловово-вольфрамовым оруденением. Топаз издавна привлекал внимание как драгоценный камень, поэтому основные исследования посвящены его окраске. Несмотря на постоянство химического состава, который отвечает формуле $Al_2[SiO_4](F,OH)$, в процессе кристаллизации топаз приобретает некоторые отличительные особенности. Люминесцентные свойства кристаллов топаза чрезвычайно чувствительны даже к малейшим изменениям условий минералообразования и имеют, таким образом, генетический смысл. Изучение люминесцентных свойств топазов позволяет выявить характерные особенности, которые могут быть использованы для определения качества ювелирных разновидностей топаза [5], для разработки термолюминесцентных дозиметров [6, 7], для выявления поисково-оценочных признаков при проведении геологоразведочных работ (при оценке эрозинного среза рудного тела, определении его контура, зональности и т.д.) [8, 9], а также при оценке физико-химических условий минералообразования.

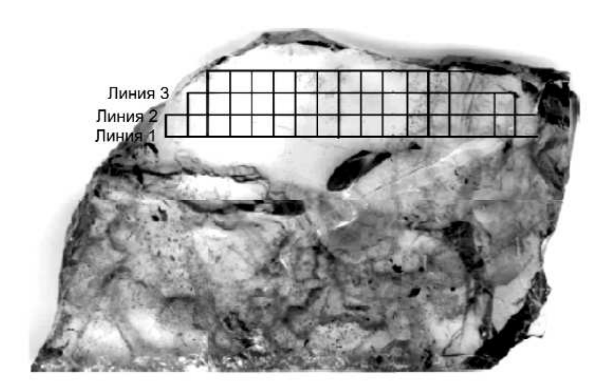


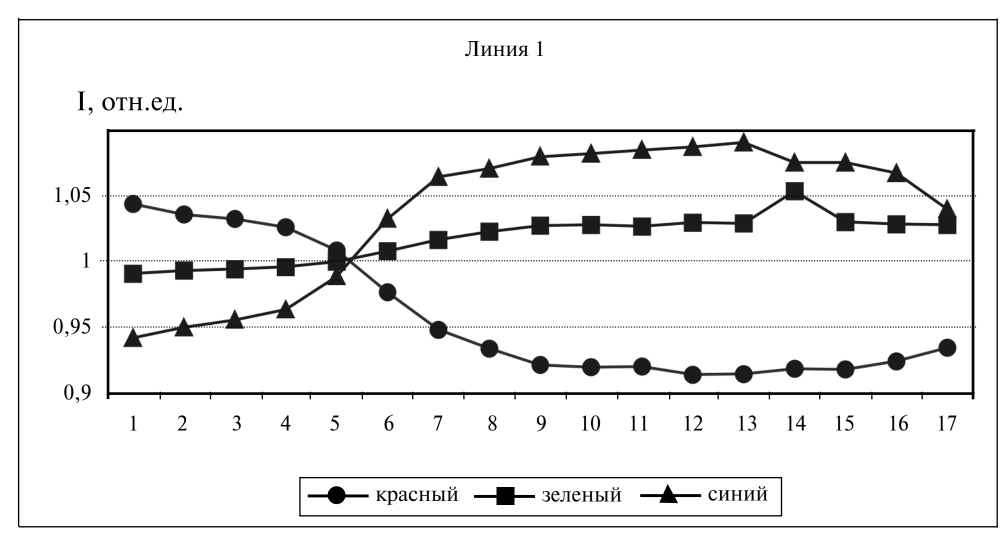
Рис. 1. *Монокристалл двухцветного волынского топаза. Исследование цветовой неоднородности кристалла проводилось по шкале RGB по линиям 1, 2, 3*

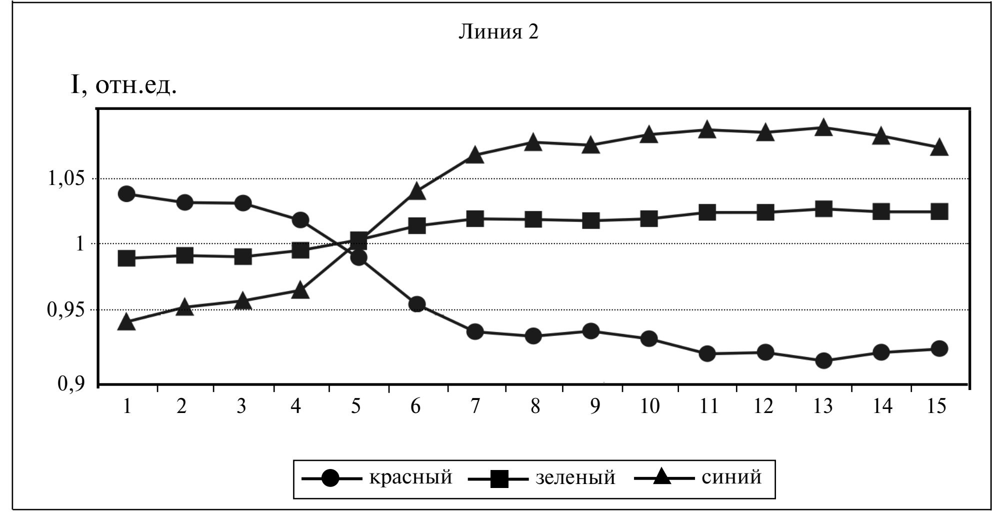
Наглядным отражением изменения физико-химических характеристик среды минералообразования во времени являются уникальные, ювелирного качества двухцветные топазы из камерных пегматитов Волыни (рис. 1), люминесцентные свойства которых явились предметом исследования в данной работе.

Методика и образцы

Для исследования был выбран обломок крупного двухцветного кристалла волынского топаза ювелирного качества из коллекции минералогического музея Томского политехнического университета. Крупные кристаллы топазов в топаз-морион занорышевых гранитных пегматитах Волыни пространственно приурочены к зонам свободного роста, обычно расположенным в центральной части пегматитовых тел. Формирование крупных пустот с крупными кристаллами связывается с процессами щелочного метасоматоза и связанного с ним переотложения кремнезема [10].

Современные программные пакеты для работы с растровым изображением позволяют оценить изменение цветовых характеристик минералов [11]. Распределение цветовой неоднородности в обломке зональноокрашенного топаза изучалось нами по шкале RGB (рис. 2). Изменение интенсивности цвета регистрировалось по трем профилям в относительных единицах, последовательно с шагом 2 мм. Распределение цветов по интенсивности происходит постепенно, четких границ между голубым и винно-желтым участками кристалла не наблюдается. Центральная часть обломка окрашена в интенсивный голубой цвет, к краям наблюдается постепенный переход к винно-желтому цвету. Окраска в кристаллах топаза распределяется по зонам, соответствующим пирамидам роста граней: m {110} - "винно-желтая" (коричневая, бурая), голубая ок-





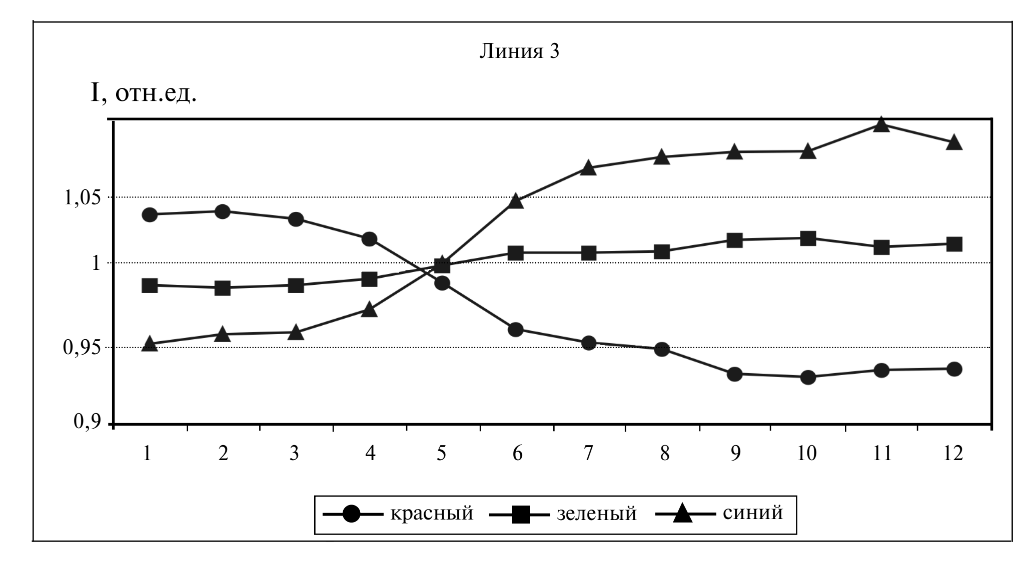


Рис. 2. *Изменение интенсивности оптического поглощения в зональном топазе по шкале RGB (постепенный переход от винно-желтой к голубой окраске)*

раска обычно наблюдается в центральных зонах и соответствует пирамидам роста граней l {120}[12].

Из окрашенных участков по базопинакоиду {001} вырезаны тонкие пластинки кристаллов топаза, служившие образцами для исследования естественной (природной) термолюминесценции (ЕТЛ), рентгеностимулированной люминесценции (РЛ), импульсной катодолюминесценции (ИКЛ), спектров оптического поглощения, а также для изучения элементного состава с помощью нейтронно-активационного анализа.

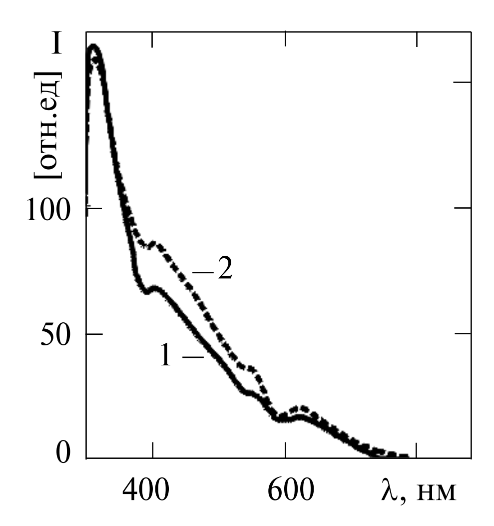
Измерение ЕТЛ проводилось в спектральном диапазоне 200...650 нм (ФЭУ-140) на основе общепринятых фотометрических схем; нагревание образцов проводилось с постоянной оптимальной скоростью 0,3 град·с$^{-1}$ в интервале температур 295...700 K [9]. Спектры люминесценции под действием стационарного рентгеновского излучения (трубка БСВ-2, W; U = 50 кВ, I = 10 мА) записывались при температуре 295 K в диапазоне длин волн 300...850 нм. Спектры оптического поглощения регистрировались в автоматическом режиме с помощью спектрофотометра "Specord M-40".

Исследования импульсной катодолюминесценции проводились на импульсном оптическом спектрометре, который позволяет производить измерения спектрально-кинетических параметров нестационарного поглощения и люминесценции материалов после возбуждения наносекундными импульсами сильноточного электронного пучка (СЭП) или импульсами лазерного излучения [13]. Технические возможности спектрометра: спектральная область измерений 200...1200 нм; временное разрешение 7 нс; температурный диапазон измерений 12,5...700 K; длительность импульса тока электронов 2...10 нс; плотность тока пучка электронов 0,1...1000 А/см^2; максимальная энергия электронов 450 кэВ.

Спектрально-кинетические исследования люминесценции или короткоживущего поглощения производились методом последовательной регистрации осциллограмм изменения интенсивности свечения или светопропускания при заданных длинах волн после импульса СЭП. Измерения проводились в одинаковых для всех образцов режимах плотности мощности электронного пучка. Возбуждение материалов осуществлялось в вакуумной измерительной камере при давлении остаточных газов 10^{-5} Па. Для исследований в области низких температур использовалась промышленная микрокриогенная система МСМР-11ОН-3,2/20, которая обеспечивает охлаждение образца до минимальной температуры 12,5 K. Исследование содержания примесей редкоземельных элементов в образцах топаза проводилось с помощью нейтронно-активационного анализа в ядерно-геохимической лаборатории кафедры полезных ископаемых и геохимии редких элементов на базе исследовательского ядерного реактора ИРТ-2000 НИИ ЯФ при Томском политехническом университете.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектры РЛ природного волынского топаза голубой и винно-желтой окраски качественно отличаются по характеру свечения в видимой области (рис. 3). В спектрах РЛ образцов топаза винно-желтой окраски в коротковолновой области наблюдается достаточно интенсивное свечение с λ_{max} = 310...320 нм, а также в видимой области при 420 нм, и слабый максимум 630 нм. В спектрах РЛ голубого участка кристалла наблюдается доминирующее свечение в



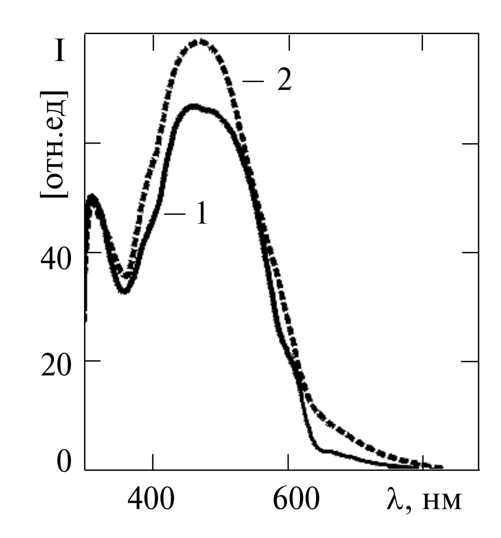


Рис. 3. Спектры рентгенолюминесценции винно-желтого (а) и голубого (б) участков окраски двухцветного монокристалла волынского топаза до (1) и после (2) рентгеновского облучения в течение 15 мин

Таблица. Распределение редкоземельных элементов в образцах волынского топаза

Образец топаза	Содержание РЗЭ, 10^{-4} вес. %								Отношение содержания Ce /Yb
	La	Ce	Lu	Yb	Sm	Eu	Tb	Hf	
Винно-желтый	0,68	2,3	0,005	0,05	0,24	0,1	0,05	0,1	46
Голубой	0,71	0,5	0,005	0,05	0,21	0,1	0,05	0,1	10

видимой области (λ_{max} = 470...490 нм) и менее интенсивное с λ_{max} = 310...320 нм. В голубых волынских топазах практически отсутствует красное свечение в полосе λ_{max} = 660 нм.

В спектрах стационарного оптического поглощения для обоих типов топазов характерно наличие полосы λ_{max} = 235 нм в ультрафиолетовой области спектра.

Согласно данным, приведенным в работах [1, 2] в спектрах РЛ природных топазов наблюдается свечение тетраэдрически координированных примесных ионов Cr^{3+} (690 нм), Fe^{3+} (710 нм), Mn^{2+} (500 нм), изоморфно замещающих Si^{4+} в кремнекислородных тетраэдрах. Авторами работы [14], изучавшими люминесценцию монокристаллов волынского топаза, отмечалось наличие в спектрах РЛ полос свечения с максимумами 295, 460 и 545 нм. Полоса свечения λ_{max}= 295 нм, приписываемая в работах [4, 20] так называемым F*-центрам, не наблюдалась в спектрах РЛ ни синтетических, ни природных кристаллов топаза [2, 8, 16, 18].

Люминесценция (λ_{max} = 390 нм) в топазах, как и в кварцах, обусловлена собственными "дырочными" $[SiO_4]^{3-}$-центрами (иногда их называют дырочными O^--центрами), проявляющими себя в процессе рентгеновского облучения [1, 2, 19]. При изоморфном замещении кремния алюминием $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ в кремнекислородных тетраэдрах наблюдается сдвиг полосы свечения в длинноволновую область, при этом доминирующей становится полоса излучения $[AlO_4]^{4-}$-центра с λ_{max} = 460...470 нм [19]. Высказанное в работах [14, 18] предположение о связи полосы 470 нм с $[AlO_4]^-$-центрами вполне согласуется с представлениями о геохимической обстановке образования топаза в занорышах волынских пегматитов [10, 12]. В пегматитовом процессе топаз кристаллизуется из флюидов, обогащенных летучими компонентами, а по мере понижения температуры и увеличении роли воды - гидротермально-метасоматическим путем.

Одним из ведущих параметров минералообразующей среды, влияющим на изоморфное замещение кремния алюминием, является режим кислотности-щелочности гидротермальных растворов, связанный с недосыщением кремнеземом и высокой концентрацией ионов щелочных металлов (Na^+, Li^+). По данным многочисленных исследований моделирования процессов минералообразования и спектроскопического изучения структурных дефектов в силикатах отмечается, что в таких растворах Al^{3+} образует комплексные соединения с координационным числом "четыре" и входит в образующиеся структуры в виде радикального комплекса $[AlO_4]^-$ [19-24].

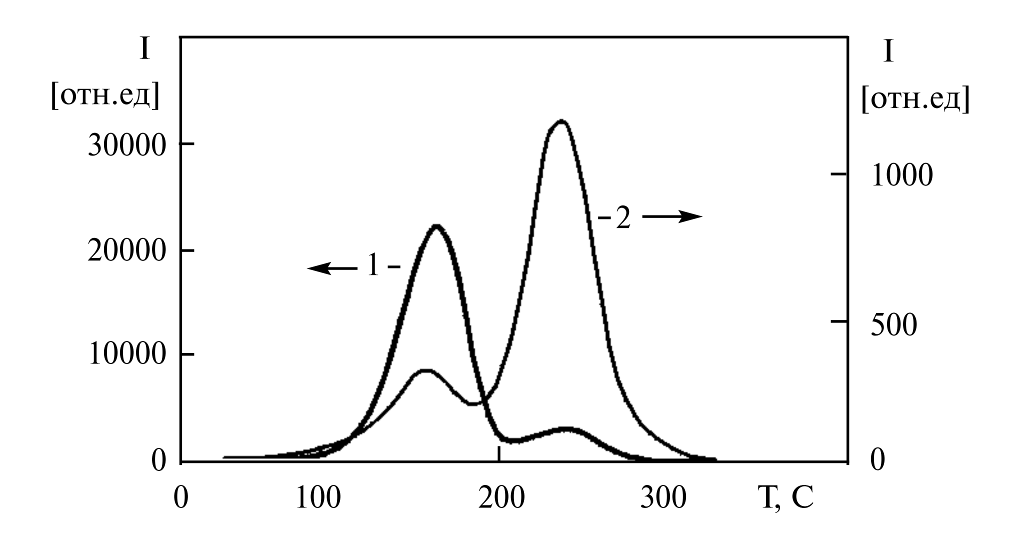


Рис. 4. *Термостимулированная люминесценция ювелирного моноблока зонально-окрашенного кристалла топаза: винно-желтого (1) и голубого (2) участков*

Из флюидов недосыщенных кремнеземом и богатых щелочными элементами (в частности, натрием) в миароловых пегматитах в условиях свободного роста начинают формироваться зональноокрашенные топазы. В центральных участках кристалла топаза голубого цвета образуются $[AlO_4]^-$-центры, обусловленные изоморфным замещением $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ в кремнекислородном тетраэдре. Существенным представляется и то, что голубые разности топазов являются более фторсодержащими. Кристаллизации топаза сопутствует выделение альбита; в дальнейшем рост кристаллов топаза протекает на фоне повышающейся кислотности и снижении температуры [10, 12]. Постепенная смена состава и концентрации растворов, соответствующая периоду их подкисления, препятствует вхождению структурного алюминия на место кремния и, наоборот, способствует стабилизации трехвалентной катионной форме алюминия, кристаллохимически более расположенного для вхождения в октаэдрические позиции [13]. Необходимо отметить, что основная часть дымчатого кварца и мориона, окраска которых обусловлена концентрацией центров $[AlO_4]^-$, также кристаллизуется одновременно с основным выделением топаза [10, 12, 23]. Изменение геохимических и термодинамических условий образования зональноокрашенного кристалла топаза явилось причиной того, что в спектрах РЛ голубых волынских топазов доминирующим оказывается свечение в видимой области 460...470 нм, обусловленное $[AlO_4]^{4-}$-центрами, а в спектрах винно-желтого участка преобладает свечение на собственных дефектах кремнекислородного тетраэдрического комплекса SiO_4^{4-} (SiO_4^{3-}; SiO_4^{5-}) [1, 2, 19, 25].

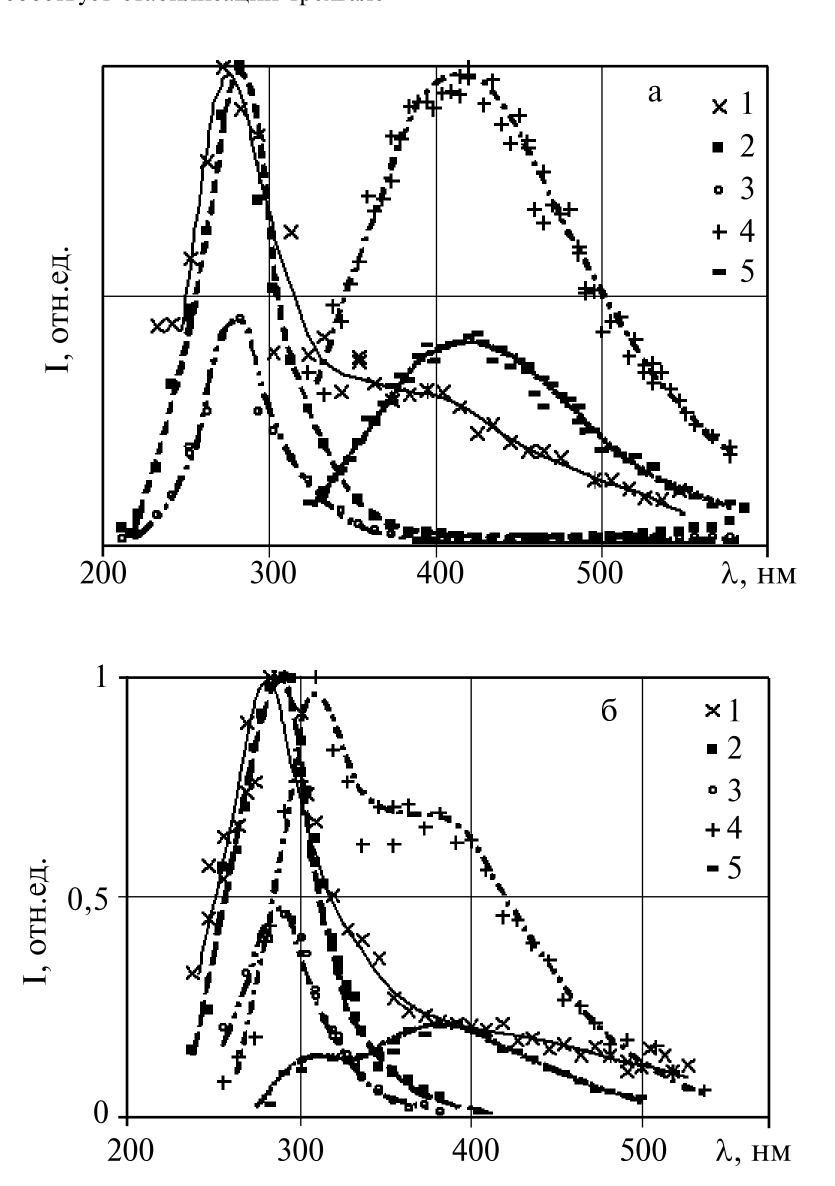


Рис. 5. *Спектры импульсной катодолюминесценции голубого (а) и винно-желтого (б) участков кристалла топаза, измеренные при 295 К через: 1 - 10 нс, 2 - 10 мкс, 3 - 50 мкс, 4 - 1 мс, 5 - 5 мс, соответственно, после действия электронного импульса (по экспериментальным точкам проведены огибающие кривые)*

Изменение кислотности-щелочности минералообразующих растворов фиксируется и в различии содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) по различно окрашенным зонам топаза. Распределение РЗЭ по разноокрашенным зонам топаза, приведенное в таблице, имеет определенные закономерности: сумма легких РЗЭ в коричневом моноблоке топаза значительно выше, чем в голубом (например, содержание La и Ce почти на порядок выше содержания группы тяжелых РЗЭ -Yb, Lu).

В работе [31] указывается на существование зависимости различных дефектных окрасок топаза от физико-химических и термодинамических условий его образования и отмечается, что формирование голубых зон двухцветных топазов соответствует более высокотемпературным условиям минералообразования. Голубые участки занимают центральное положение в кристалле и, по результатам исследования природной термолюминесценции зонально-окрашенного топаза, центры "голубой" окраски являются температурно устойчивее, чем центры "коричневой" окраски [31]. Действительно, ЕТЛ голубого участка кристалла топаза наблюдается в интервале 200...300 °С с максимумом около 250 °С, а ЕТЛ винно-желтого участка моноблока топаза характеризуется более, чем на порядок, интенсивным свечением, особенно в низкотемпературной области с максимумом около 170 °С (рис. 4).

В тоже время в топазе, как и в кварце, существует тенденция смены ионов-компенсаторов от натрия в ранних генерациях до лития и водорода в промежуточных и поздних [25]. Количество примесей щелочных ионов уменьшается от высокотемпературноого к низкотемпературному кварцу и топазу [26, 27]. В дырочных $[AlO_4]^{4-}$-центрах компенсация избыточного заряда осуществляется ионами щелочных металлов Na^+, Li^+ или H^+, находящихся вблизи дефектных алюмокислородных тетраэдров. Под действием стационарного рентгеновского облучения (даже в процессе измерения спектров РЛ) щелочные ионы-компенсаторы, соседствующие с Al-центрами до облучения, отходят от них, и в результате радиационного стимулирования могут диффундировать к электронным ловушкам для их стабилизации или сами выступать в роли электронных ловушек [28], что подтверждается измерениями электронно-парамагнитного резонанса [26]. А алюмокислородный тетраэдр превращается в дырочный $[AlO_4]^{4-}$-центр (дырочную ловушку), на которой и происходит излучательная электронно-дырочная рекомбинация [19, 27]. В результате радиационно-стимулированных процессов наблюдается "разгорание" рентгенолюминесценции - увеличение интенсивности свечения в видимой области 400...600 нм из-за перераспределения интенсивности свечения в люминесцирующих центрах (рис. 3).

Под действием рентгеновского облучения в кристаллах топаза (и кварца) наблюдается люминесценция $[AlO_4]^{4-}$-центров и $[SiO_4]^{3-}$-центров с неотошедшим ионом-компенсатором [29]. Изменение характера спектров рентгенолюминесценции кристаллов природного и синтетического топаза, активированных различными щелочными ионами, а также их изменение в процессе радиационного воздействия, свидетельствуют о существенном влиянии типа ионов-компенсаторов на люминесцентные свойства топазов, обусловленном особенностями процессов внутрикристаллической радиационно-стимулированной диффузии [16, 30, 32].

Свечение дырочных $[SiO_4]^{3-}$-центров может происходить в ассоциации со щелочными ионами, которые влияют на положение максимума полосы свечения данного центра:

$$[SiO_4]^{3-}/Li^+ + e^- \rightarrow [SiO_4]^{4-} / Li^+ + h\nu(345\ \text{нм}),$$

$$[SiO_4]^{3-}/Na^+ + e^- \rightarrow [SiO_4]^{4-}/Na^+ + h\nu(310\ \text{нм}).$$

Диссоциация структурных комплексов "кремнекислородный дырочный центр - щелочной ион-компенсатор" приводит к уменьшению интенсивности свечения рентгенолюминесценции в этой области (рис. 3, кривая 2) [16, 30].

Экспериментальные исследования люминесцентных свойств некоторых силикатных минералов (кварца, топаза, фенакита и др.) свидетельствуют о сходстве параметров центров люминесценции и характере их поведения при облучении, обусловленного преимущественным влиянием процессов в кремнекислородных тетраэдрах. Так, обнаруженное в кристаллическом кварце и кварцевых стеклах красное свечение 660 нм (1,9 эВ) обусловлено свечением центров, которыми являются немостиковые атомы кислорода, образующиеся при разрыве кислород-водородной связи гироксильных групп [15], а в спектрах оптического поглощения наблюдаются полосы 260 нм (4,75 эВ) и 620 нм (2,0 эВ), связанные с разрешенным и запрещенным переходами в этих центрах, соответственно. Аналогичное свечение в области 660...665 нм и его разгорание под действием рентгеновских лучей наблюдается также в синтетических кристаллах топаза [16, 30] и в образцах топазов из грейзенов [8, 9]. В спектрах оптического поглощения бесцветных синтетических топазов наблюдается интенсивная УФ-полоса 235 нм (5,25 эВ), которая почти в 100 раз интенсивнее, чем в спектрах волынских топазов, но отсутствует полоса поглощения λ_{max} = 620 нм. Полоса оптического поглощения λ_{max} = 620 нм (2,0 эВ) в природных топазах, облученных потоком нейтронов, приписывается кислородной вакансии, связанной двойной связью с кремнием в кремнекислородном тетраэдре [17].

В отличие от стационарного рентгеновского воздействия электронное возбуждение приводит к возникновению в исследованных образцах топазов характерного набора полос свечения, затухающих по экспоненциальному закону:

$$I = I_0 \exp(-t/\tau)$$

с различными характеристическими временами τ. На рис. 5 приведен спектральный состав этих компонентов в кристаллах голубого и винно-желтого топаза при 295 К.

Спектр свечения голубого топаза, измеренный через 10 нс после действия СЭП (рис. 5, *а*; кривая

1), состоит из интенсивной полосы с максимумом при 280 нм и менее интенсивных полос с максимумами в области 400...410 и 500...510 нм. Данный спектр свечения характеризуется короткоживущей компонентой с временем затухания $\tau_1 < 20$ нс. Через 5...10 мкс после импульса СЭП в спектре ИКЛ наблюдается широкая полоса свечения гауссовой формы с максимумом при 290 нм с более длительным временем релаксации $\tau_2 = 60$ мкс (кривая 2). Подобное смещение максимумов временных компонентов затухания ИКЛ характерно для локализованных экситонов в ионных кристаллах, что, по-видимому, имеет место и в кристаллах топаза. Интенсивность этой полосы уменьшается со временем (кривая 3, после 50 мкс) Через 1 мс наблюдается свечение с $\tau_3 = 1{,}6$ мс только в видимой области спектра с максимумом 430 нм (кривая 4), интенсивность которого также уменьшается со временем (кривая 5, после 5 мс).

Аналогичные спектрально - кинетические характеристики при температуре 295 К наблюдаются и в кристаллах винно-желтого топаза (рис. 5, *б*). Спектр ИКЛ представлен интенсивной полосой с максимумом при 285 нм и широкой бесструктурной полосой в области 350...500 нм (рис. 5, *б*; кривая 1), и также имеет времена затухания свечения τ_1<20 нс. Через 1 мс в спектрах ИКЛ наблюдается наличие двух полос с максимумами в области 310 и 400 нм (кривые 4 и 5). Кинетика затухания свечения в данной спектральной области может быть описана суммой двух экспонент с $\tau_1 \approx 5{,}5$ и $\tau_2 \approx 1{,}2$ мс.

Возможно, компонент с более длительным временем релаксации также присутствует, однако его вклад незначителен и интенсивность не достаточна для достоверной регистрации. Полосы свечения в видимой области имеют большую полуширину и, явно, не элементарны. Однако эволюция спектров во времени показывает, что их вид практически не меняется, и разложить спектр на полосы по их кинетическим характеристикам в условиях эксперимента не представляется возможным. При понижении температуры интенсивность миллисекундного свечения в видимой области уменьшается, кинетические характеристики в исследованном температурном интервале 28...295 К не меняются.

В спектрах импульсной катодолюминесценции, измеренных при 28 К, как в голубом, так и в винно-желтом топазе, максимумы нано- и микросекундного компонентов свечения наблюдаются только в коротковолновой области и соответствуют 280...285 нм (рис. 6). Со временем интенсивность свечения в этой области уменьшается. Кинетика затухания описывается суммой двух компонент с $\tau = 68$ мкс и $\tau = 1$ мс. Эта полоса свечения доминирует. При 28 К в спектрах ИКЛ обоих типов топазов спектрально-временные характеристики ИКЛ, измеренные в ультрафиолетовой области при температурах 28 К и 300 К в голубых и винно-желтых топазах аналогичны.

Температурные зависимости изменения интенсивности и времени затухания для нано- и микросекундных составляющих ультрафиолетовой полосы свечения представлены на рис. 7. Во всем исследованном диапазоне температур интенсивность наносекундного компонента не зависит от температуры (рис. 7, кривая 1). Амплитудное значение интенсивности микросекундной составляющей при увеличении температуры растет до 100 К, слабо зависит от температуры в диапазоне 100...220 К и в области более 220 К уменьшается. Температурная зависимость характеристического времени затухания $\tau_2(T)$ микросекундного компонента обратна зависимости $I_2(T)$ в области 28...220 К и при повышении температуры уменьшается (рис. 7, кривая 3). Зависимости $I_2(T)$ на стадии роста при T<220 К и $\tau_2(T)$ спрямляются в аррениусовых координатах. Светосумма микросекундного компонента, определенная как $S = I \cdot \tau$, постоянна в области температур 28...220 К. Поэтому изменение микросекундного компонента затухания связано с увеличением вероятности теплового заброса электрона с метастабильного уровня на разрешенный излучательный.

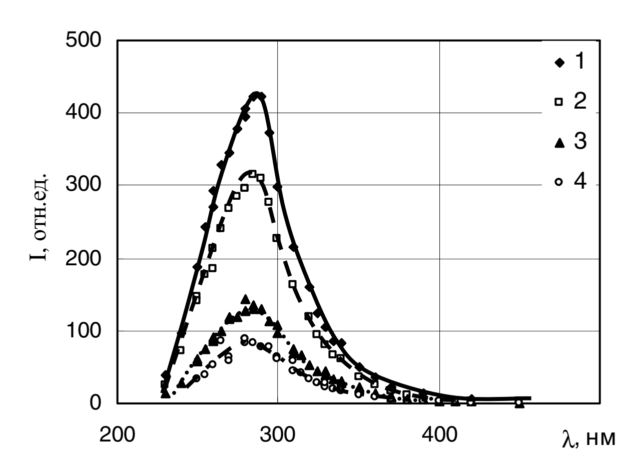


Рис. 6. *Спектры импульсной катодолюминесценции винно-желтого топаза, измеренные при 28 К через: 1) 20 нс; 2) 5 мс; 3) 20 мс; 4) 100 мс, соответственно, после действия электронного импульса*

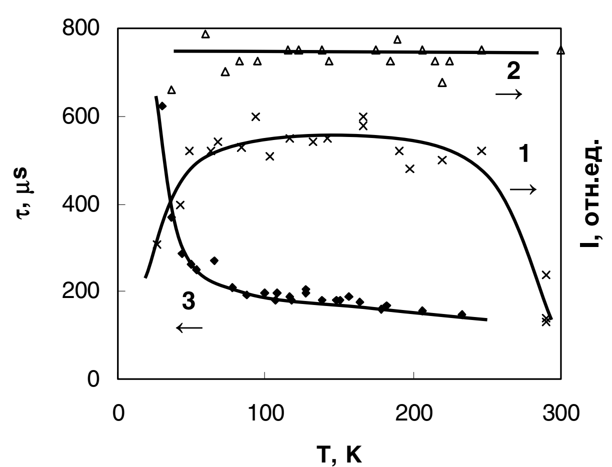


Рис. 7. *Температурная зависимость интенсивности нано- (1) и микросекундного (2) компонентов свечения и времени затухания микросекундного компонента (3) в полосе 290 нм в топазах*

Спад интенсивности свечения полосы 285...290 нм, а также высвеченной светосуммы при T>220 K обусловлены температурным тушением люминесценции. Энергия активации этого процесса 0,43 эВ [14].

Независимость светосуммы S (S=I·τ) нано- и микросекундной составляющих от температуры в интервале 28...250 K (до активации процессов тушения) указывает на то, что полоса свечения в УФ области обусловлена излучательными переходами в пределах одного центра. Центр люминесценции, ответственный за полосы ультрафиолетовой люминесценции, по-видимому, принадлежит к собственным центрам свечения матрицы топаза. Основанием для такого утверждения являются следующие факты. Спектрально-временные характеристики люминесценции идентичны для голубого и винно-желтого топазов, полоса 295 нм проявляется во всех образцах. В работе [14] в спектрах рентгенолюминесценции волынских топазов различной окраски наблюдали интенсивную полосу с максимумом в области 295 нм с аналогичными температурными зависимостями, причем авторами отмечено, что максимальная интенсивность свечения наблюдалась в бесцветных образцах. Б.С. Горобец в работе [20] предположил, что свечение в области 295 нм может быть обусловлено возбужденными ионами фтора F* (но не F-центрами).

Существование двух близких по спектральному положению и по полуширине полос (285 и 290 нм при 295 K) с нано- и микросекундными временами затухания свечения можно объяснить образованием в матрице топаза центров свечения в синглетном или триплетном состояниях. Такие состояния характерны для двухатомных молекул, а также для хорошо изученных в щелочно-галоидных кристаллах двухгалоидных автолокализованных или локализованных около примеси экситонов [33]. Например, люминесцентные характеристики локализованных экситонов в соединениях KCl:Na и KBr:Na [34] аналогичны обнаруженным нами в топазах. Спектры локализованных экситонов состоят из нано- и микросекундных компонентов с максимумами соответствующих им полос, смещенных друг относительно друга на 50 мэВ. Таким образом, основываясь на приведенных выше фактах можно предположить, что в топазах при импульсном электронном возбуждении также создаются экситоноподобные состояния, которые могут быть приписаны свечению синглетных и триплетных автолокализованных экситонов, ответственных за полосы 285 и 290 нм и соответственно.

Спектры стационарной ренгенолюминесценции топазов существенно отличаются от измеренных с временным разрешением. Это обусловлено тем, что при стационарных измерениях величина сигнала соответствует высвечиваемой светосумме S. Поэтому в стационарных измерениях могут превалировать компоненты с большими временами затухания свечения.

Заключение

Волынские топазы из пегматитов хрусталеносной формации камерного и миаролового типов, которые образуются в условиях свободной кристаллизации в полостях и занорышах, отличаются окраской и разными люминесцентными характеристиками.

Изменение режима кислотности-щелочности гидротермальных растворов, связанного с недосыщением кремнеземом и высокой концентрацией щелочных ионов, приводит к изоморфному замещению $Al^{3+} > Si^{4+}$ в кремнекислородном тетраэдре и формированию $[AlO_4]^-$-центров в структуре голубого участка топаза, ответственных за люминесценцию в области 460...470 нм. Образование голубых зон двухцветных топазов соответствует более высокотемпературным условиям минералообразования, что отражается в характере природной термолюминесценции и распределения редкоземельных элементов. Изменение спектров люминесценции волынских топазов в области 310...340 нм, 460...470 нм при облучении (или прокаливании) свидетельствует о существенном влиянии поведения присутствующих щелочных ионов-компенсаторов и особенностями процессов внутрикристаллической радиационно-стимулированной диффузии.

Результаты исследований спектрально-кинетических характеристик импульсной катодолюминесценции с наносекундным временным разрешением свидетельствуют о наличии полос свечения в УФ области 285 и 290 нм, которые обусловлены излучательными переходами в пределах одного центра, принадлежащего к собственным центрам свечения матрицы топаза. Кинетические и энергетические характеристики полос 285 и 290 нм аналогичны поведению синглетных и триплетных автолокализованных экситонов, соответственно.

Авторы благодарны Н.Н. Борозновской за помощь в проведении измерений рентгенолюминесценции и полезные обсуждения результатов эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. - М.: Недра, 1975. - 327 с.
2. Таращан А.Н. Люминесценция минералов. - Киев: Наукова думка, 1978. - 295 с.
3. Гинзбург А.И., Кузьмин В.И., Сидоренко Г.А. Минералогические исследования в практике геологоразведочных работ. - М.: Недра, 1981. - 237 с.
4. Бахтин А.Н., Горобец Б.С. Оптическая спектроскопия минералов и руд и ее применение в геологоразведочных работах. - Казань: Изд-во Казанского унта, 1992.

5. Solomonov V.I., Mikhailov S.G., Osipov V.V., Lipchak A.I., Avdonin V.N., Vasilevskaya M.F. A spectral-luminescent technique for gemology // J. Gemm. - 1996. - Vol. 25. - № 4. - P. 299-305.
6. Azorin N.J., Salvi R.P.C., Gutiemrez C.A. Some minerals as TL dosimeters // Health Phys. - 1982. - Vol. 43. - № 4. - P. 590-595.
7. Moss A.L., McKlveen J.W. The rmoluminescent properties of topaz // Health Physics. - 1978. - Vol. 34. - P. 137-140.
8. Иванова О.А. Генетическая информативность люминесцентных свойств топаза. Дис. ... канд. геол.-мин. наук. - Томск, 2000.
9. Иванова О.А., Коровкин М.В. Применение люминесцентных свойств топаза для решения геологоразведочных задач // Известия Томского политехнического ун-та. - 2001. - Т. 304, вып. 1. - С. 85-92.
10. Лазаренко Е.К., Павлишин В.И., Латыш В.Т., Сорокин Ю.Г. Минералогия и генезис камерных пегматитов Волыни. - Львов, 1973. - 300 с.
11. Галиулин Р.В. Компьютерные возможности для работы с окраской минералов / Структура и эволюция минерального мира. Материалы к минералогическому семинару, Сыктывкар, 10-13 июня. - Сыктывкар, 1997. - С.117-118.
12. Леммлейн Г.Г., Меланхолин Н.М. Об окраске двухцветных кристаллов топаза // Труды Ин-та кристаллографии АН СССР. - 1951. - Вып. 6. - С. 246-254.
13. Корепанов В.И., Лисицын В.М., Олешко В.И. Применение сильноточных электронных пучков наносекундной длительности для контроля параметров твердых тел // Известия вузов. Физика. - 2000. - № 3. - С. 22-30.
14. Антоняк О.Т., Брилинский М.И., Вовк П.К., Пидзырайло Н.С. Люминесценции монокристаллов топаза // Конституция и свойства минералов. - 1977. - Вып. 11. - С. 68-71.
15. Силинь А.Н., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2. - Рига: Зинатне, 1985. - 244 с.
16. Иванова О.А., Изох П.Э., Коровкин М.В., Томас В.Г. Рентгенолюминесценция синтетического топаза // Актуальные вопросы геологии и географии Сибири. Материалы научной конф., посвящ. 120-летию основания Томского гос. ун-та, 1-4 апреля 1998 г., г. Томск. - Томск: Изд-во ТГУ, 1998. - Т. 2. - С. 155-158.
17. Priest V., Cowan D.L., Reichel D.G., Ross F.K. A dangling-silicon-bond defect in topaz // J. Applied Physics. - 1990. - V. 68. - № 6. - P. 3035-3037.
18. Кузнецов Г.В., Таращан А.Н. Люминесценция минералов гранитных пегматитов. - Киев: Наукова Думка, 1988. - 177 с.
19. Максимчук В.Г., Таращан А.Н. О собственной люминесценции кислородосодержащих минералов (силикаты) // Кристаллохимия и спектроскопия минералов. - Киев: Наукова думка, 1984. - С. 15-35.
20. Горобец Б.С. Спектры люминесценции минералов. - М.: ВИМС, 1981. - 153 с.
21. Минералогия и кристаллофизика ювелирных разновидностей кремнезема / В.Г. Балакирев, Е.Я. Киевленко, Л.В. Никольская, М.И. Самойлович, В.Е. Хаджи, Л.И. Цинобер. - М.: Недра, 1979. - 149 с.
22. Румянцев В.Н. Структурный алюминий в кварце как индикатор физико-химических условий кристаллизации // Записки ВМО. - 1979. - Вып. 6. - С. 647-657.
23. Ташкер Э.М., Цыганов Е.М. Особенности вхождения примесей в кристаллы кварца в процессе моделирования природного хрусталеобразования // Записки ВМО. - 1979. - Вып. 6. - С. 658-665.
24. Винокуров В.М. Механизмы и модели зарядовой компенсации при гетеровалентных замещениях в кристаллах // Соросовский образовательный журнал. - 1997. - № 3. - С. 82-86.
25. Юргенсон Г.А. Типоморфизм и рудоносность жильного кварца. - М.: Недра, 1984. - 149 с.
26. Лариков А.Л., Шумский А.А., Брик А.Б., Матяш И.В. О новом подходе к восстановлению условий образования кварца по данным ЭПР // Геохимия. - 1991. - № 10. - С. 1510-1513.
27. Синтез минералов / В.Е. Хаджи, Л.И. Цинобер, Л.М. Штеренлихт и др. - М.: Недра, 1987. - Т. 1. - 487 с.
28. Комов И.Л. Радиационная минералогия. - М.: Энергоиздат, 1982. - 175 с.
29. Люминесцентный анализ структурного несовершенства кварца / С.Л. Вотяков, В.Я. Крохалев, В.К.Пуртов, А.А. Краснобаев. - Екатеринбург: УрО РАН, 1993. - 71 с.
30. Коровкин М.В., Иванова О.А. Радиационные эффекты в кристаллах топаза // Радиационная физика твердого тела: Труды 8-го Межнац. совещ. - Севастополь, 1998. - С. 148-151.
31. Платонов А.Н., Беличенко В.П. Окраска и термолюминесценция волынских топазов // Минералогический сборник Львовского ун-та. - 1964. - Вып. 4. - № 18. - С. 412.
32. Коровкин М.В., Иванова О.А. Влияние прокаливания и облучения на люминесценцию природного топаза // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов: Тез. докл. Международной конф. 30 сентября - 2 октября 1997 г. - Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1997. - С. 154-155.
33. Tanimura K., Murakami T. Restoration of Fluorescence from the Lowest Singlet State in the Self-Trapped by Perturbation with Monovalent Cation Impurities in Alkali Halides // Journal of the Physical Society of Japan. - 1982. - Vol. 51. - № 3. - P. 888-897.
34. Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галоидных кристаллов. - Рига: Зинатне, 1979. - 259 с.